

REMARKS

The last Office Action of July 9, 2009 has been carefully considered. Reconsideration of the instant application in view of the foregoing amendments and the following remarks is respectfully requested.

Claims 1-25 are pending in the application. Claims 1-14, 19-24 have been withdrawn from further consideration due to an earlier election/restriction requirement. No claims have been amended. No claims have been canceled. No amendment to the specification has been made. No fee is due.

CLAIM REJECTIONS - 35 U.S.C. §103

Claims 15-18 and 25 stand rejected under 35 U.S.C. §103(a) as being unpatentable over DE 10014468 to Kehrmann ("Kehrmann") in view of U.S. Pat. No. 4, 784, 691 to Rasmussen ("Rasmussen").

The rejection under 35 U.S.C. 103(a) is respectfully traversed in view of the following remarks.

The Examiner correctly states that the Kehrman reference is silent with regard to the use of $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. This reference was also not considered relevant in the prosecution of the European patent which has issued. The Examiner then states, using the Rasmussen reference, that Rasmussen teaches the use of $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where n is in the range from 1-7 to reduce the content of the chromate in the cement composition. This is incorrect. Nowhere in Rasmussen is it disclosed that $n = 1-7$. Rather in the relevant parts of Rasmussen in col. 2, lines 34-35 the hydrate form of the sulfate remains unspecified.

Further in Rasmussen, in col. 2, lines 64-col. 3, lines 3-, or col. 6, lines 33, the ferrous sulfate is disclosed as a product called "Ferromel 20", which is known to be a ferrosulfate-hepta- hydrate that is, $n = 7$ with a protective oxidation layer.

Significantly, neither Kehrmann, nor Rasmussen teach the use of filter salt from titanium dioxide production. The significance of the filter salt from the titanium

oxide production is supported by the declaration of Dr. Gerhard Auer, head of R&D at Tronox Pigments GmbH and the assignee of the present application. Also submitted is the biography of Dr. Auer.

The Examiner postulates that it would be obvious to one of ordinary skill in the art to use the $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ on motivation by the teachings of Rasmussen. However, as we have noted Rasmussen does not disclose what n must be, therefore the skilled person in the art has no suggestion coming from Rasmussen of what type of Iron (II) sulfate would be useful as a chromate reducer. The declaration furnishes not only further explanations on that point but also refutes the Examiner's postulation, that Rasmussen provides a starting point for the skilled artisan.

It is very clear from industrial standards that it is not obvious to use two iron(II) sulfate components namely filter salt obtained during titanium dioxide production, and a iron(II) sulfate component such as copperas.

The printed publication applicant submits herewith evidences that applicant's invention as set forth in claim 15 filled a need in the industry for improved storage stability of cement. Since the printed publications are in a foreign language, a translation into English is provided.

It is now known that the chromate reducing characteristics of copperas are limited. It has been shown that copperas as a chromate reducer confers to cement containing chromates only a short term storage stability which is seen from the submitted CEMEX publication (Exhibit A) to be 2 months in order to comply with the requirements of the European directive for cement (2003/53/EC). After the 2 months the hazardous chromium content rises.

The extended stable storage capacity of chromate containing cement through the mixture according to the invention is unexpected. This unexpectedness is further supported by a publication which is submitted herewith from "Concrete Technology" (Betontechnologie) from February 1999 and for which we are supplying a translation of relevant portions. An IDS will be provided listing the reference.

The publication shows in Table 2 relating to storage length that the monohydrate of iron(II)sulfate confers per se a shorter storage capacity than the

iron(II)sulfate heptahydrate. In fact, the monohydrate shows that when admixed to the cement exceeds already after 3 months the permissible 2 ppm content. It was thus unexpected to find that an addition of the monohydrate iron(II)sulfate in the form of filter salt from the titanium oxide production to the copperas produces a chromate reducer with superior properties, than the heptahydrate alone. Such a synergistic effect was definitely not to be expected. Accordingly an obviousness determination is not applicable here.

Applicant's contention of unexpected results on the use of filter salt is fully supported by Dr. Auer's declaration. For the reasons set forth above, it is applicant's contention that a combination of Kehrmann and Rasmussen neither teaches or suggests nor provides a motivation for the features of the present invention, as recited in claim 15.

Claims 16-18 and 25 which depend from claim 15 and therefore contain all the limitations thereof, patentably distinguish over the applied prior art in the same manner as claim 15.

Withdrawal of the rejection of claims 15-18 and 25 under 35 U.S.C. §103 is thus respectfully requested.

CONCLUSION

Applicant believes that when reconsidering the claims in the light of the above comments, the Examiner will agree that the invention is in no way properly met or anticipated or even suggested by any of the references however they are considered.

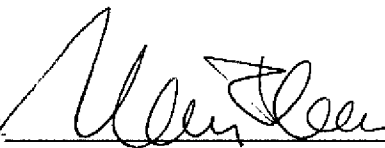
None of the references discloses a chromate reducer with the components as claimed.

In view of the above presented remarks and amendments, it is respectfully submitted that all claims on file should be considered patentably differentiated over the art and should be allowed.

Reconsideration and allowance of the present application are respectfully requested.

Should the Examiner consider necessary or desirable any formal changes anywhere in the specification, claims and/or drawing, then it is respectfully requested that such changes be made by Examiner's Amendment, if the Examiner feels this would facilitate passage of the case to issuance. If the Examiner feels that it might be helpful in advancing this case by calling the undersigned, applicant would greatly appreciate such a telephone interview.

Respectfully submitted,

By: 
Ursula B. Day
Attorney For Applicant
Reg. No: 47,296

Date: January 11, 2010
708 Third Avenue
Suite 1501
New York, N.Y. 10017
(212)244-5500
UBD:sh

Lösung des Chrom(VI)-Problems möglich

Eisen(II)sulfat als Zusatz zur Chromatreduzierung

Wilhelm Manns, Christina Laskowski; Stuttgart

Eisen(II)sulfat kann als Chromatreduzierer das im Zement in Spuren vorliegende lösliche Chrom(VI) in unlösliches Chrom(III) reduzieren. Hierdurch können gesundheitliche Beeinträchtigungen durch eine Chromatallergie bei dafür empfindlichen Personen bei manueller Verarbeitung von Zement oder zementhaltigen Zubereitungen vermieden werden. Der Chromatreduzierer Eisen(II)sulfat kann als Zementzusatzmittel sowie als Beton- und Mörtelzusatzmittel angewendet werden.

Der Gehalt an löslichem Chrom(VI) kann bei handelsüblichen Zementen bis rd. 35 ppm betragen [2, 3, 6]. Die Technischen Regeln für Gefahrstoffe [7] sowie die einschlägigen skandinavischen Vorschriften sehen einen Gehalt bis zu 2 ppm an löslichem Chrom(VI) als unbedenklich an; das dürfte sowohl für den gesundheitlichen Bereich als auch für den Gewässerschutz zutreffen. Aus dem oben Genannten ist ein Bedarf an Zusätzen entstanden, die das lösliche Chrom in unlösliches Chrom überführen. Die Verwendung solcher Zusätze wirft jedoch Fragen auf in bezug auf die Veränderung der Zement-, Mörtel- und Betoneigenschaften oder die Möglichkeit einer Beeinflussung ihrer Wirksamkeit durch die Lagerungszeit.

1 Einführung

Zur Betonherstellung werden bekanntlich Zement, Zuschlag, Wasser und Betonzusätze (Zusatzmittel und Zusatzstoffe) verwendet. Neben den technisch gewünschten Hauptbestandteilen enthalten die Ausgangsstoffe zur Betonherstellung auch in geringen Mengen unerwünschte Neben- und Spurenbestandteile, wie z.B. Halogenide oder Schwermetalle; diese Bestandteile sind jedoch bei der Herstellung unvermeidbar und mit vertretbarem wirtschaftlichen Aufwand nicht eliminierbar.

Während Halogenide aus Gründen des Korrosionsschutzes von Stahleinlagen als Nebenbestandteil auf ein unvermeidliches Maß zu begrenzen sind, können Schwermetalle auch als Spurenelemente gesundheitliche und umweltrelevante Probleme bewirken. Höchstwerte für Schwermetallgehalte in Betonausgangsstoffen und Beton liegen im Bereich natürlicher Gesteine [1].

Während die meisten Schwermetalle in unlöslicher Form – wie bei Blei, Cadmium und Zink – oder mit vernachlässigbarer Löslichkeit – wie Thallium – vorliegen, ist das beim Chrom nicht der Fall. Chrom weist als Chrom(VI) in Chromatverbindungen anfangs in der Frischbetonphase eine hohe Löslichkeit auf. Der je nach Hydrationsfortschritt gelöste Chromanteil wird jedoch in die Hydratphasen unlöslich eingebunden. In

der Frischbetonphase kann das gelöste Chromat bei häufigem Hautkontakt zu einer Sensibilisierung der Haut führen und eine Chromatallergie (Maurerkrätze) auslösen [2, 3]. Aus diesem Grund wurde Chrom(VI) in die Liste der Kontaktallergene der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe aufgenommen. Die Chromatallergie ist in Deutschland in der Berufskrankheitenverordnung als eine zum überwiegenden Teil durch Zement ausgelöste Berufskrankheit (BK 5101) anerkannt. Zu einem Hautkontakt kann es trotz vorgeschriebener Schutzmaßnahmen bei der manuellen Verarbeitung von Zement und zementhaltigen Zubereitungen kommen, die als Sackware geliefert werden.

Darüber hinaus kann Blutwasser aus dem Frischbeton bei bestimmten Bauvorgängen (Betonieren gegen Erdreich) zu einer nicht hinnehmbaren Belastung des Baugrunds, insbesondere des Grundwassers, führen. Die Trinkwasserverordnung [4] gibt Höchstwerte für Schwermetallgehalte im Trinkwasser an. Die Konzentration dieser Stoffe soll so niedrig gehalten werden, wie dies nach dem Stand der Technik mit vertretbarem Aufwand möglich ist. Der Höchstwert für den Chrom-Gehalt von 0,05 ppm im Wasser wurde auch in die entsprechenden europäischen Regelwerke [5] übernommen.

Die Autoren:

Prof. Dr.-Ing. Wilhelm Manns studierte Bauingenieurwesen an der TH Aachen. Nach Studienabschluß war er von 1966 bis 1962 als Statiker und Konstrukteur tätig. Ab 1962 bis 1968 war er wissenschaftlicher Assistent am Institut für Bauforschung der TH Aachen, wo er 1969 promovierte. Bis 1974 arbeitete er als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Oberingenieur am Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf. Seit 1974 hält er eine Professur an der Universität Stuttgart inne und ist stellv. Direktor und Abteilungsleiter am Otto-Graf-Institut (FMFA Baden-Württemberg).

Dipl.-Ing. Christina Laskowski schloß 1981 ihr Studium des Bauingenieurwesens an der Technischen Universität Stuttgart ab. Von 1981 bis 1984 war sie als Statikerin und Konstrukteurin in der Bauindustrie tätig. 1985 wechselte sie als wissenschaftliche Mitarbeiterin zum Otto-Graf-Institut (FMFA Baden-Württemberg). Seit 1991 ist sie Oberbauingenieurin und leitet das Referat Bindemittel, Zusätze, Mörtel.

Tafel 1: Chemische Verbindungen zur Reduktion von Chrom(VI)

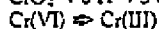
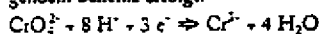
Name	Chemische Formel	Zusatzmenge in M-% vom Zementgewicht	Verbleibender Gehalt an löslichem Chrom(VI) in ppm ¹⁾
Ascorbinsäure	$C_6H_8O_6$	5	6
Natriumthiosulfat	$Na_2S_2O_3$	5	9
Natriumdititionit	$Na_2S_2O_4$	0,2	0
Natriummetabisulfid	$Na_2S_2O_3$	5	9
Eisen(II)sulfat	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,10 bis 0,25	0
Eisen(II)-Ammonium- sulfat	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,25 bis 0,50	0

3 Der Gehalt an löslichem Chrom(VI) im Zement betrug 13,15 ppm.

2 Reduzierung von Chrom(VI)

2.1 Übersicht der Reduktionsmittel

Die Eliminierung von Chrom(VI) mit technischen Mitteln, wie z.B. eine Temperatureinwirkung von 1-400 °C über mindestens drei Stunden [8] oder der Entzug von Sauerstoff bei der Klinkerherstellung, ist nicht möglich, ohne andere wesentliche Eigenschaften des Zements zu beeinträchtigen. Da eine Eliminierung auf technischem Wege nicht genutzt werden kann, bleibt die chemische Reduktion des sechswertigen Chroms zu dreiwertigem Chrom, die in einer wässrigen Suspension aus Zement und Zusatz nach folgendem Schema erfolgt:



Die für die Reduktion notwendigen Elektronen werden durch Reduktionsmittel (Elektronendonatoren) zur Verfügung gestellt.

Tafel 1 gibt einen Überblick über bisher bekannte und untersuchte chemische Reduktionsmittel in Verbindung mit der Dosierung und dem verbleibenden Chrom(VI)-Gehalt [9].

Die meisten der in *Tafel 1* aufgeführten Reduktionsmittel benötigen eine hohe Dosierung bei keineswegs befriedigendem Ergebnis. Das Natriumdithionit, das bei einer Zugabe von 0,2 M.-% zu einer vollständigen Reduktion führt, ist sehr feuchtigkeit- und kälteempfindlich und daher nicht ausreichend lagerbeständig. So verbleiben als praktikable Reduktionsmittel die Eisen(II)sulfate, die auch bei geringer Dosierung Chrom(VI) nahezu vollständig zu reduzieren vermögen.

In den skandinavischen Ländern haben sich Eisen(II)sulfate, zu denen die meisten Untersuchungen in dermatologischer und technischer Hinsicht vorliegen, als Reduktionsmittel in der Anwendung durchgesetzt; sie werden auch in Deutschland zunehmend angewendet. Beim Umgang mit Eisen(II)sulfat ist jedoch zu beachten, daß es sich hierbei gemäß „Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe“ (10) um einen beim Verschlucken gesundheitsschädlichen sowie die Haut reizenden Stoff handelt.

2.2 Eisen(II)sulfat

Eisen(II)sulfat füllt grobtechnisch bei der Titandioxidherstellung an. Hierbei wird gewaschenes Titanerz in der Form von Ilmenit (FeTiO_3) mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Während dieses Prozesses ent-

steht Eisen(II)sulfat, das aus der Lösung als sogenanntes Grünsalz gewonnen und bis zu einem Restfeuchtegehalt von rd. 4 M.-% getrocknet wird. Das rieselfähige Salz mit einem Gehalt an Eisen(II)sulfat von rd. 60 M.-% bis rd. 57 M.-% enthält jetzt etwa noch 5,5 Mol. bis 6,5 Mol. Kristallwasser [11]; es besteht aus einer Mischung aus $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, der Einfachheit wegen im folgenden Heptahydrat genannt.

In einem weiteren Trocknungsgegang kann das Heptahydrat unter Wärme- und Dampfeinwirkung zu einem pulverförmigen Eisen(II)sulfat mit 1 Mol Kristallwasser umgewandelt werden, das auch Monohydrat genannt wird und rd. 80 M.-% Eisen(II)sulfat enthält. Diese zweite Lieferform wurde unter anderem entwickelt, um die Lagerfähigkeit zu verlängern. Da Eisen(II)sulfat ein starkes Reduktionsmittel ist, besteht insbesondere bei Anwesenheit von Wasser immer die Gefahr des vorzeitigen Oxidierens; dies soll durch die Reduktion des Wasseranteils vermieden werden. Die Röntgenspektren in Bild 1 dokumentieren diese Trocknungspro-

3 Verwendbarkeit als Zusatz zu Zement, Mörtel und Beton

Die Verwendung von Eisen(II)sulfat als Zusatz zur Chromatreduktion kann auf verschiedene

Weise erfolgen, nämlich als Zementzusatzmittel nach DIN 1164-1 [12], als Betonzusatzmittel für Beton nach DIN 1045 [13] und als Zusatzmittel für Mörtel für verschiedene Anwendungsgebiete gemäß den entsprechenden Produktnormen, wie z.B. für Mauermörtel nach DIN 1053-1 [14], für Putzmörtel nach DIN 18550-1 [15], für Estrichmörtel nach DIN 18560-1 [16], für Dünnebenmörtel (Fliesenkleber) nach DIN 18156-2 [17].

Bei Verwendung von Eisen(II)sulfat als Zementzusatzmittel sollte die Zusatzmenge vom Zementhersteller so eingestellt werden, daß auch nach längerer Lagerzeit beim Anmachen mit Wasser die Menge an löslichem Chrom(VI) bei der Prüfung nach TRGS 613 [7] 2 ppm nicht überschreitet. Der Zementhersteller hat jedoch dafür Sorge zu tragen, daß der Zement ansonsten der DIN 1164 entspricht. Solche Zemente können zusätzlich als „chromatarm gemäß TRGS 613“ gekennzeichnet werden. Diese Kennzeichnung kann allerdings zu Mißverständnissen führen, denn die Chromatreduzierung findet erst nach dem Anmachen mit Wasser statt. Hier-

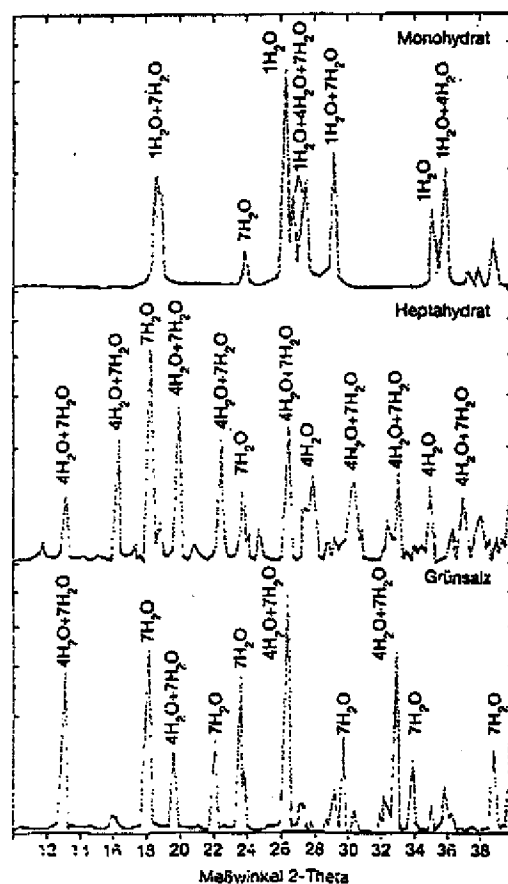


Bild 1: Röntgenspektren von Grünsalz, Heptahydrat und Monohydrat; Peaklagen mit Kristallwassergehalten der Eisen(II)sulfathydrate

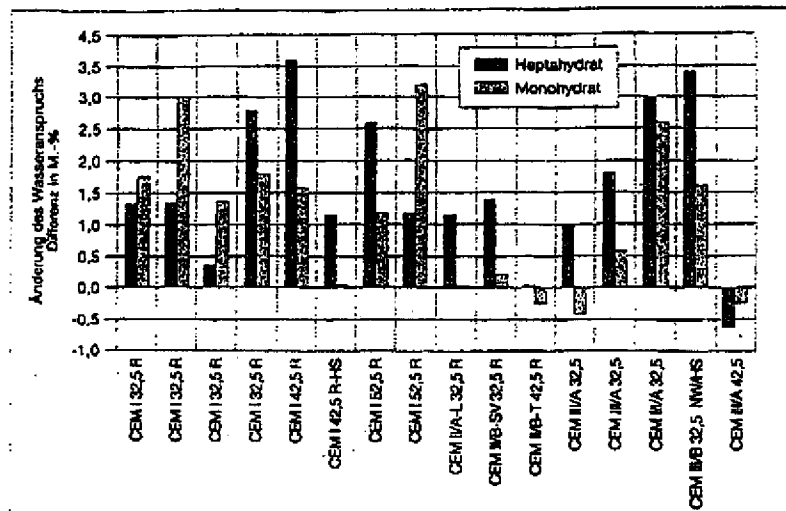


Bild 2: Unterschied im Wasseranspruch mit und ohne Eisen(II)sulfat (bezogen auf Zement ohne Zusatz)

vor muß also eine ausreichende Lagerstabilität vorausgesetzt werden.

Die Verwendung von Eisen(II)sulfat als Betonzusatzmittel hat das Deutsche Institut für Bautechnik in Berlin in der Form geregelt, daß Eisen(II)sulfat als Chromatreduzierer einer allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung bedarf. Die hierfür notwendigen Prüfungen wurden von der Forschungs- und Materialprüfungsanstalt Baden-Württemberg (Otto-Graf-Institut) durchgeführt. Aufgrund der Prüfergebnisse wurden allgemeine bauaufsichtliche Zulassungen erteilt, und es konnte eine neue Wirkungsgruppe Chromatreduzierer mit dem Kurzzeichen CR in die Richtlinien für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel aufgenommen werden [18].

Bei der Zulassungsprüfung wurden allgemeingültige Erkenntnisse zur betontechnologischen Brauchbarkeit gewonnen, die auch bei der Verwendung von Eisen(II)sulfat als Zementzusatzmittel und Mörtelzusatzmittel anzuwenden sein können. Im allgemeinen können nämlich Betonzusatzmittel mit allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassung oder ihre Wirkstoffe auch als Zusatzmittel für Mörtel oder Zement verwendet werden.

4 Betontechnologische Brauchbarkeit

4.1 Allgemeines

Im Rahmen der Zulassungsprüfungen von Betonzusatzmitteln werden Versuche zur prinzipiellen betontechnologischen Brauchbarkeit durchgeführt, die Untersuchungen zur Verträglichkeit mit Zement, zur Unschädlichkeit für den Korrosionsschutz von Stahl und zur betontechnologischen Wirksamkeit umfassen. Die Verträglichkeit mit Zement erstreckt sich auf die Wasserzugabe bei Normsteife (Wasseranspruch), das Erstarrungsverhalten und die Raumbeständigkeit. Die Unschädlichkeit für den Korrosionsschutz von Stahl ist hinsichtlich des Chloridgehalts und einer elektrochemischen Prüfung zu beurteilen.

Die Wirksamkeit von Chromatreduzierern ist in der Fähigkeit lösliches Chrom(VI) zu unlöslichem Chrom(III) zu reduzieren und in einer ausreichenden Lagerstabilität zu sehen.

Für Betonzusatzmittel ist eine zulässige Zusatzmenge in ml bzw. g/kg Zement festzulegen. Die zulässige Zusatzmenge soll sicherstellen, daß Zusatzmittel ihre Wirksamkeit bei unterschiedlichen Zementen im Mörtel und Beton entfalten können.

Um sicherzustellen, daß bei ungewollt höherer Zugabe von Zusatzmitteln keine gravierenden Bauschäden auftreten, wird die Verträglichkeit und die Unschädlichkeit mit der doppelten zulässigen Zusatzmenge überprüft. Anforderungen an die Wirksamkeit müssen mit einer Zusatzmenge erfüllt werden, die bis zur zulässigen Zusatzmenge gehen darf.

Eine Mindestdosierung von 2 ml bzw. g/kg Zement soll sicherstellen, daß das Zusatzmittel in ausreichender Menge vorliegt, um im Beton gleichmäßig verteilt werden zu können.

Für ein Heptahydrat mit dem Markennamen „Ferrogranul 20“ wurde eine zulässige Zusatzmenge von 3 g/kg Zement (0,5 M.-%) und für ein Monohydrat mit dem Markennamen „Ferrogranul 30“ wegen des höheren Gehalts an Eisen(II)sulfat eine solche von 3 g/kg Zement (0,3 M.-%) festgelegt.

4.2 Verträglichkeit mit Zement

Aufgrund der Zementvielfalt kann die Verträglichkeit mit Zement nicht nur an einem Zement überprüft werden. Daher wurde zur Überprüfung der Verträglichkeit eines Zusatzmittels mit Zement ein repräsentativer Querschnitt von 16 Zementen herangezogen. An diesen Zementen wurde der Einfluß des Zusatzmittels auf den Wasseranspruch zur Erzielung der Normsteife (Wasseranspruch), auf das Erstarrungsverhalten (Erstarrungsbeginn und -ende) nach DIN EN 196-3 [19] sowie auf Raumbeständigkeit nach DIN 1164 [20] untersucht [21].

Für eine Bewertung sind die Unterschiede in den Ergebnissen zwischen den Proben mit und ohne Eisen(II)sulfat wichtig.

Bild 2 zeigt den Einfluß von Eisen(II)sulfat auf den Unterschied im Wasseranspruch für Proben mit und ohne Zusatzmittel. Der Wasseranspruch wird durch Eisen(II)sulfat im allgemeinen etwas erhöht. Eine Wassereinsparung ergibt sich für beide Lieferformen nur für den Portlandölschieferzement und den Hochofenzement der Festigkeitsklasse 42,5, für das Monohydrat auch bei einem Hochofenzement der Festigkeitsklasse 32,5.

Eine Erhöhung des Wasseranspruchs ist aus betontechnologischer Sicht im allgemeinen nicht positiv zu beurteilen, falls sich nicht andere Eigenschaften deutlich verbessern. Um Festigkeitsverluste zu vermeiden, wird

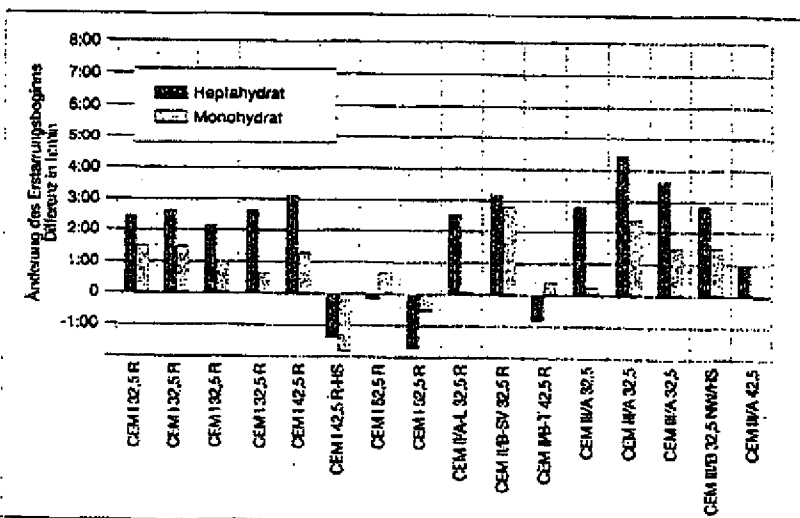


Bild 3: Unterschied im Erstarrungsbeginn mit und ohne Eisen(II)sulfat (bezogen auf Zement ohne Zusatz)

ein höherer Wassersanspruch in der Praxis durch höheren Zementleimgehalt oder Zugabe von verflüssigenden Zusatzmitteln ausgeglichen. Beides sind Maßnahmen, die kostenerhöhend wirken.

Die Veränderung des Wasseranspruchs scheint von der jeweiligen chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Zemente abzuhängen; welche Bestandteile hier einen Einfluß besitzen, ist bisher nicht bekannt.

Da der Wassermenge zur Erzielung der Normsteife bei Zementen mit Eisen(II)sulfat in der Regel höher war als ohne Eisen(II)sulfatzusatz und höhere Wassermenge sowie Sulfate im allgemeinen verzögern, ist zu erwarten, daß Erstarrungsbeginn und -ende später einsetzen. Bild 3 und Bild 4 mit den Unterschieden im Erstarrungsbeginn und -ende wie auch Prüfungsergebnisse der Literatur [22] besträugen dies in großen und ganzen, mit den Ausnahmen, daß bei höheren Festigkeitsklassen trotz in der Regel höheren w/z-Werts beschleunigtes Erstarren auftrat. Bei einem Zement der Festigkeitsklasse 52,5 R wurde sogar ein Umschlagen (Erstarren nach 10 min) festgestellt.

Das Erstarrungsverhalten wird neben dem Erstarrungsbeginn und -ende durch den Erstarrungszeitraum (Erstarrungsende minus Erstarrungsbeginn) gekennzeichnet. Bild 5 zeigt, daß der Erstarrungszeitraum fast durchweg vergrößert wird.

Insgesamt kann gefolgert werden, daß das vom Zementhersteller eingestellte Ernährungsverhalten durch Eisen(II)sulfat als Zusatzmittel so verändert werden kann, daß baupraktische Auswirkungen auftreten. Es genügt also keinesfalls, bei Mörteln und Betonen, denen zur Chromatreduzierung Eisen(II)sulfat zugesetzt wird, nur die chromatreduzierende Wirkung zu untersuchen, sondern es müssen auch die Auswirkungen auf das Verarbeitungsverhalten überprüft werden, was bei der Zugabe im Zement- und

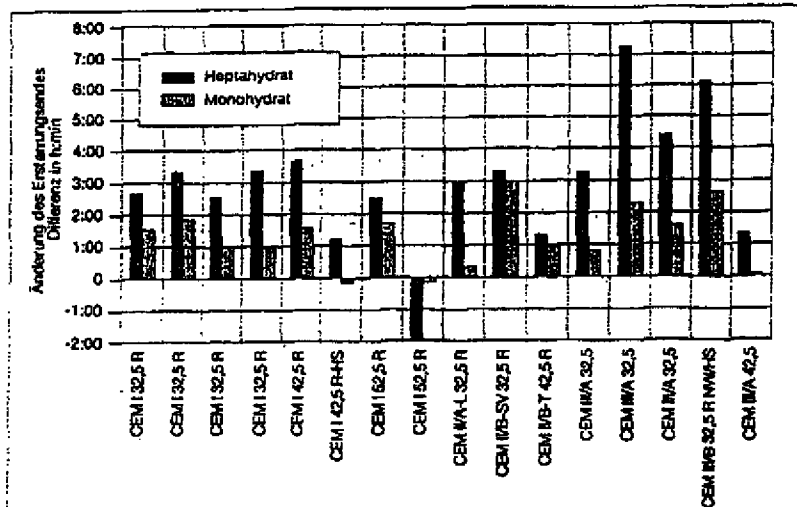


Bild 4: Unterschied im Erstarrungsende mit und ohne Eisen(II)sulfat (bezogen auf Zement ohne Zusatz)

Trockenmörtelwerk bzw. bei der Frischmörtel- und Frischbetonherstellung im Rahmen der jeweiligen Eigüberwachung zu kontrollieren ist. Eine Vergrößerung des Erstarungszeitraums führt beispielsweise zu einer längeren Liegezeit des frischen Mörtels oder Betons und damit bei nicht sachgemäßer Nachbehandlung zu einer Verringerung des Schrumpfpfßwiderstands.

Die Raumbeständigkeit ist eine der maßgebenden Eigenschaften von Beton im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit und Gebrauchstauglichkeit. Im Mörtel und Beton dürfen deshalb keine Stoffe enthalten sein, die zu Treiberscheinungen führen. Der Einfluß von Eisen(II)sulfat auf die Raumbeständigkeit von Zementen wurde im Kaltwasserversuch untersucht.

Bei Zugabe der beiden Chromatreduzierer waren alle Kaltwasserkuchen scharfkantig

und rissfrei, bis auf einen Portlandzement der Festigkeitsklasse 52,5 R, der - vermutlich bedingt durch das oben erwähnte frühzeitige Erstarren - Schwindrisse aufwies.

Aus den Vergleichsprüfungen mit Zement ist zu folgern, daß Chromatreduzierer nur dann eingesetzt werden sollten, wenn bei manueller Verarbeitung von Zement der Gehalt an wasserlöslichem Chrom - Chrom(VI) - zu reduzieren ist. Die Zugabe von Eisen(II)sulfat zur gesamten Zementproduktion ist bei industrieller Anwendung des Zements weder wirtschaftlich noch technisch sinnvoll.

4.3 Unschädlichkeit für den Korrosionsschutz

Stahl wird im Beton normalerweise durch die hohe Alkalinität der Zementmatrix passiviert und so vor Korrosion geschützt. Bei Anwesenheit von bestimmten Ionen kann der Stahl jedoch so polarisiert werden, daß Lokalelemente entstehen, die zu einer Schädigung des Stahls führen. Betonzusatzmittel für Stahlbeton dürfen deshalb Chloride, Thiocyanate, Nitrite und Nitrate als Wirkstoffe nicht enthalten. Betonzusatzmittel für Spannbeton dürfen darüber hinaus auch keine Formiate enthalten. Auch Sulfate können, wenn sie in bestimmten Konzentrationen vorhanden sind, korrosionsauslösend wirken.

Da Chloride in Spuren in den Wirkstoffen der Zusatzmittel enthalten sind, ist der Chloridgehalt auf einen Höchstwert von 0,2 M.-% (bei Einpresshilfen: 0,1 M.-%) beschränkt. Dies ist eine sehr strenge Anforderung, wenn man bedenkt, daß ein Chloridgehalt von bis zu 0,4 M.-% bezogen auf den Zement im Beton normalerweise akzeptiert wird und Zusatzmittel nur mit höchstens 5 M.-% von Zementgewicht dosiert werden. Die beiden Modifikationen des Eisen(II)sulfats lagen mit einem festgestellten Chloridgehalt von 0,01 M.-% weit unter dem Grenzwert.

Eine maßgebliche Erhöhung des Sulfargehalts im Blutwasser von Zementleim und

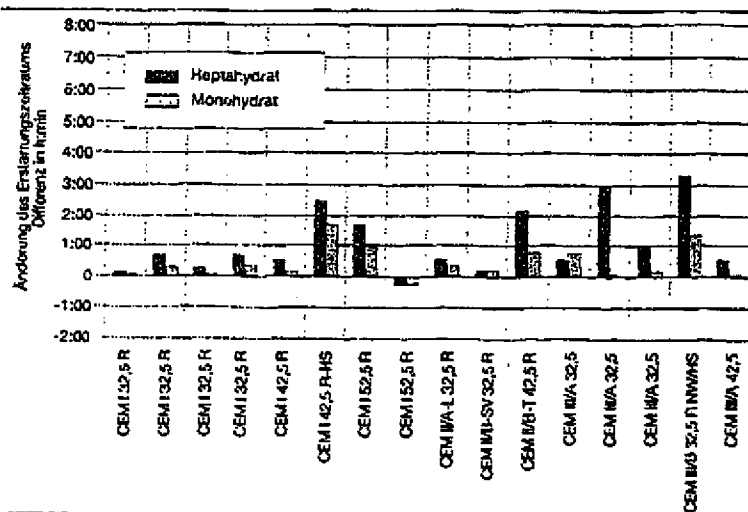


Bild 5: Unterschied im Erstarrungszeitraum mit und ohne Eisen(II)sulfat (bezogen auf Zement ohne Zusatz)

-mörtel durch Eisen(II)sulfat konnte bisher nicht festgestellt werden [23].

Um andere, bis heute unbekannte korrosionsauslösende Wirkstoffe in Betonzusatzmitteln auszuschließen, wird eine elektrochemische Prüfung durchgeführt. Hierbei wird eine Mörtелеlektrode 24 Stunden in einem potentiostatischen Halteversuch über eine Gegenelektrode bei einem Elektrodenpotential von +500 mV, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, gehalten. Der Strom, der zur Aufrechterhaltung des Potentials nötig ist, wird aufgezeichnet und mit der Oberfläche des in die Mörtелеlektrode einbetonierten Betonstahls in eine Stromdichte umgerechnet. Der Verlauf der Stromdichtezeitkurven in Bild 6 zeigt bei beiden untersuchten Chromatreduzierern keinen Hinweis auf eine korrosionsfördernde Wirkung.

Insgesamt ist zu folgern, daß der Korrosionsschutz von Stahl im Beton durch Eisen(II)sulfat in der vorgesehenen Zugabemenge nicht beeinträchtigt wird (siehe auch [22, 23]).

4.4 Betontechnologische Wirksamkeit

Der ursprüngliche Zweck von Betonzusatzmitteln bestand darin, durch chemische und/oder physikalische Wirkung bestimmte Betoneigenschaften günstig zu beeinflussen. Diese Eigenschaft hat Eisen(II)sulfat nicht; mit diesem Zusatzmittel soll der Gehalt an wasserlöslichem Chrom(VI) im Zement auf ein gesundheits- oder umweltverträgliches Maß reduziert werden. Für die Anwendung wichtig sind dabei ein längerfristiger Erhalt der reduzierenden Eigenschaften und damit die Lagerfähigkeit von Eisen(II)sulfat im Zement und in zementhaltigen Zubereitungen, die überwiegend als Sackware von Hand verarbeitet werden. Es soll an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die Reaktion zwischen Eisen(II)sulfat und Chrom(VI) nur in Verbindung mit Wasser abläuft.

Um die Wirkung des Chromatreduzierers beurteilen zu können, wurde das nach einer Reaktionszeit von 15 min in einer Zement-Wasser-Suspension unter Zugabe von Eisen(II)sulfat verbliebene Chrom(VI), entsprechend den Technischen Regeln für Gefahrstoffe - TRGS 613 [7], fotometrisch bestimmt. Bei diesem Verfahren macht man sich zunutze, daß Chrom(VI) die Lösung von 1,3-Diphenylcarbazolhydrazid zu einem rotvioletten Komplex oxidiert. Der fotometrisch bestimmte Lichtabsorptionskoeffizient dieser Lösung ist der Konzentration von Chrom(VI) direkt proportional.

Es wurde sowohl die Lagerfähigkeit von reinem Eisen(II)sulfat als auch die Lagerfähigkeit von Gemischen mit Zement untersucht (Tafel 2). Dazu wurde erstens das

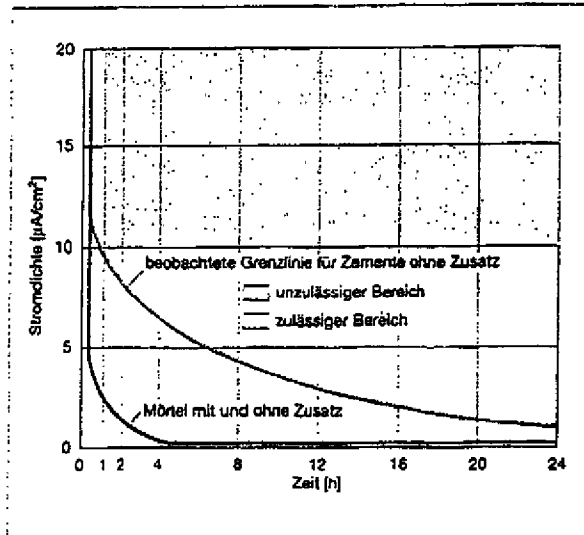


Bild 6: Verlauf der Stromdichte-Zeitkurven von Mörteln mit Monohydrat und Heptahydrat sowie ohne Zusatz

frisch entnommene Eisen(II)sulfat sofort geprüft. Zweitens wurden gleichzeitig Mischungen mit Zement CEM I 32,5 R mit hohem löslichen Chrom(VI)-Gehalt hergestellt, die nach drei und sechs Monaten Lagerung im Klima 20/65 geprüft wurden. Gelagert wurden die Mischungen in üblichen wartierten Briefumschlägen, die zwar nicht vollständig vor Feuchtigkeit schützten, aber die Sacklagerung simulierten. Des weiteren wurde das entnommene Eisen(II)sulfat drei Monate verschlossen gelagert und ebenfalls sofort nach dem Öffnen geprüft. Auch damit wurden Mischungen mit Zement hergestellt, die weitere drei bzw. sechs Monate gelagert wurden. An beiden Lieferformen wurde auch die Fähigkeit zur Langzeitlagerung in einem verschlossenen Gebinde über einen Zeitraum von mehr als drei Jahren ermittelt.

Wie aus Tafel 2 zu ersehen ist, behält auch das Heptahydrat über den gesamten Zeitraum seine ausgezeichnete Wirksamkeit bei. Der empfohlene Höchstwert von 2 ppm Chrom(VI) wurde auch bei der Langzeitlagerung weit unterschritten. Das Monohydrat hingegen zeigte sich empfindlicher gegenüber der Lagerung im Zementgemisch. Nach drei Monaten wurde die geforderte Reduzierung des Chrom(VI)-Gehalts nicht mehr erreicht. Durch die Langzeitlagerung im verschlossenen Gebinde konnte die Wirksamkeit jedoch nicht beeinträchtigt werden.

Bei der Handhabung der beiden Modifikationen haben sich ebenfalls Unterschiede ergeben. So löste sich das Heptahydrat schneller und vollständiger im Anmachwasser als das Monohydrat. Auch zeigten sich bei den Zementleimprüfungen mit Monohydrat dunkel gefärbte Teilchen an der Oberfläche der Prüfkörper, die innerhalb weniger Stunden Rosterscheinungen aufwiesen. Dieser Umstand könnte bei Sichtflächen aus Mörtel und Beton zu unerwünschten Verfärbungen führen.

Aus diesen Gründen dürfte dem Heptahydrat die größere baupraktische Bedeutung zukommen.

Für den Anwendungsbereich Mörtel war noch die Wirksamkeit im langzeitverzögerten Mörtel zur untersuchen. Es wäre denkbar, daß das Chrom(VI) im Laufe der Verzüge weiter in Lösung geht, das Eisen(II)sulfat seine reduzierenden Eigenschaften aber schon durch Oxidation verloren hat.

Es wurden deshalb Versuche am Zementleim mit einem Wassermenge von 0,30 an einem Zement CEM I 32,5 R mit 20 ppm löslichem Chrom(VI) und einem Verzüge:

Tafel 2: Reduzierung des Chrom(VI)-Gehalts von Zement durch die Zugabe von Heptahydrat bzw. Monohydrat

Mischung	Lagerung von Eisen(II)sulfat	Lagerung des Eisen(II)sulfat/Zement-Gemisches	Verbleibender Gehalt an löslichem Chrom(VI)
	Monate	Monate	ppm
Zement CEM I 32,5 R	-	-	21,7
Zement mit 0,5 M.-% Heptahydrat	0	0	<0,1
	0	3	<0,1
	0	6	<0,1
	3	0	<0,1
	3	3	<0,1
	3	6	0,2
Zement mit 0,3 M.-% Monohydrat	39	0	0,2
	0	0	0,4
	0	3	3,8
	0	6	2,0
	3	0	0,1
	3	3	5,3
	39	6	3,8
		0	0,1

Tafel 3: Reduzierung des Chrom(VI)-Gehalts eines langzeitverzögerten Zementleims durch die Zugabe von Heptahydrat

Mischungs- bestandteile	20,2	17,9	17,3
Zement			
Zement mit 0,5 M-% Heptahydrat	<0,1	<0,1	<0,1

auf Saccharosebasis durchgeführt. Den nach [7] bestimmten Chrom(VI)-Gehalt der beiden untersuchten Mischungen zeigt Tafel 3.

Obwohl der Chrom(VI)-Gehalt der Nullmischung bis zum Erstarrungsbeginn nach rd. 48 Stunden aufgrund der verzögerten Hydrationsreaktion weder zu- noch wesentlich abnahm, blieb der reduzierende Effekt durch die Zugabe von Eisen(II)sulfat bis zu diesem Zeitpunkt voll erhalten. Somit ist davon auszugehen, daß auch in diesem Anwendungsbereich Eisen(II)sulfat als Chromatreduzierer verwendbar ist.

Zusammenfassung

Chrom - als Spurenelement im Zement vorhanden - kann zu gesundheitlichen Problemen (Hautallergie, Maurekzem) und zu umweltrelevanten Problemen (Grundwasserverunreinigung) führen, wenn der Gehalt von löslichem Chrom(VI) mehr als 2 ppm beträgt.

Der Gehalt an löslichem Chrom(VI) kann in handelsüblichen Zementen bis 35 ppm betragen; hieraus entsteht ein Bedarf an chromatreduzierenden Wirkstoffen.

Von den bekannten Wirkstoffen wird vorwiegend Eisen(II)sulfat als Zusatz für Zement, Mörtel und Beton verwendet.

Eisen(II)sulfat ist handelsüblich als Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und als Monohydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) erhältlich.

Beide Modifikationen sind ohne Zement ausreichend lagerfähig - überprüft bis 39 Monate; in Mischung mit Zement weist nur das Heptahydrat ausreichende Lagerfähigkeit (überprüft bis sechs Monate) auf, während das Monohydrat unmittelbar nach der Mischung mit Zement zu verarbeiten ist.

Eisen(II)sulfat beeinträchtigt den Korrosionsschutz von Stahl durch den Beton nicht.

Das Erstarrungsverhalten und der Wasseranspruch von Zement kann durch Eisen(II)sulfat beeinträchtigt werden; dies ist gegebenenfalls bei der Herstellung von chromatarmem Zement, Mörtel und Beton zu berücksichtigen. Die Chromatreduzierung findet erst bei Zutritt von Wasser statt.

Für Betonzusatzmittel auf der Basis von Eisen(II)sulfat gibt es als Chromatreduzierer (Kennzeichen CR) allgemeine bauaufsichtliche Zulassungen des Deutschen Instituts für Bautechnik in Berlin.

Die durch Chrom(VI) gegebenenfalls entstehenden Probleme gesundheitlicher oder umweltspezifischer Art können durch Zusätze auf der Basis von Eisen(II)sulfat zu Zement, Mörtel und Beton zielsicher vermieden werden.

Die Zugabe dieser Zusätze kann im Zementwerk als Zementzusatzmittel, im Mörtelwerk als Mörtelzusatzmittel zu Trockenmörtel oder Naßmörtel (auch langzeitverzögert) oder als Betonzusatzmittel mit allgemeiner bauaufsichtlicher Zulassung im Transportbetonwerk erfolgen.

Literatur

- [1] Verein Deutscher Zementwerke, e.V., Forschungsinstitut der Zementindustrie: Umweltverträglichkeit von Zement und Beton. Zusammenfassung des Tätigkeitsberichts des Forschungsinstituts der Zementindustrie '93-'96, April 1996, sowie von Sachstandsberichten, 1997, Düsseldorf, S. 21
- [2] Jaeger, H.; Pelloni, E.: Tests éprouvés aux bichromates, positifs dans l'écoulement au ciment. *Dermatologica* 100 (1950), S. 207-216

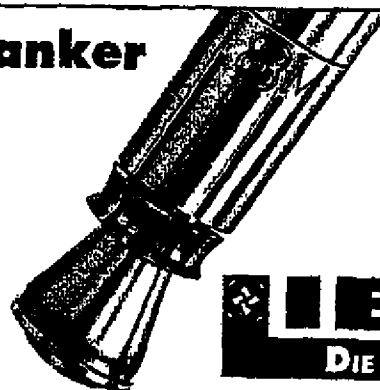
- [3] Pisters, H.: Chrom im Zement und Chromatalkali. *Zement-Kalk-Gips* 19 (1966) H. 10, S. 467-472
- [4] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung - TrinkwV, Bundesgesetzblatt Nr. 66, Bonn, 12. Dez. 1990, S. 2613-2629)
- [5] Richtlinie des Rates vom 15. 7. 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 229/11-29 vom 30. 8. 1980
- [6] Kersting, K.; Adelmann, M.; Bräuer, D.: Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in Zementen. *Staub-Reinhalung der Luft* 54 (1994) H. 54, S. 409-413
- [7] Technische Regeln für Gefahrstoffe, Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen, TRGS 613 (1993). Bundesarbeitsblatt 4/1993, S. 63-64
- [8] Kühn, G.: Über den Chromgehalt von Zementen. *Berufsgenossenschaft/Betriebsicherheit* (1966) H. 40, S. 130 ff.
- [9] Frey, S.; Grunberger, B.: Factors decreasing the content of water-soluble chromate in cement. *Acta Dermatovenet (Stockholm)* 53 (1973), S. 267-270
- [10] Köhn, B.: Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe. *Ecomed-Verlag, Landsberg* 1981, 15. Ergänzung
- [11] Kronos International, INC.: Produktinformation zu Eisen(II)sulfat Ferrogranul 20 und Ferrogranul 30
- [12] DIN 1164-1: Zement; Zusammensetzung, Anforderungen. Ausgabe 10.94
- [13] DIN 1045: Beton und Stahlbeton; Bemessung und Ausführung. Ausgabe 7.88
- [14] DIN 1053-1: Mauerwerk; Berechnung und Ausführung. Ausgabe 11.96
- [15] DIN 18550-1: Putz; Begriffe und Anforderungen. Ausgabe 1.85
- [16] DIN 18560-1: Estriche im Bauwesen; Begriffe, Allgemeine Anforderungen, Prüfung. Ausgabe 3.92
- [17] DIN 18156-2: Stoffe für keramische Belagungen im Dünnbettverfahren. Hydraulisch erhaltende Dünnbettmörtel. Ausgabe 3.78
- [18] Richtlinien für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel (Zulassungsrichtlinien), Fassung Dezember 1996. Mitteilungen des Deutschen Instituts für Bautechnik 28 (1997) Nr. 5, S. 122-136
- [19] DIN EN 196-3: Prüfverfahren für Zement; Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit. Ausgabe 3.90
- [20] DIN 1164: Portlandzement, Eisenportlandzement, Hochofenzement. Ausgabe 12.58
- [21] Mann, W.; Laskowski, C.: Zulassungsprüfungen der Eisen(II)sulfate Ferrogranul 20 und 30 als Betonzusatzmittel. Berichte der Forschungs- und Materialprüfungsanstalt Baden-Württemberg (Ordn.-Graf-Institut), Stuttgart 1995 (unveröffentlicht)
- [22] Kuecher, J.; Reifenstein, H.; Pätzold, M.: Über den Einfluß von Eisen(II)sulfaten auf die Eigenschaften von Zementmörtel und Beton. *Baustoffindustrie* 1980, 3 (Mai), S. 4-6
- [23] Schießl, P.; Hohnberg, I.: Eisen(II)sulfat als Zementbau- Betonzusatzmittel. Institut für Bauforschung, Aachen 1994. Forschungsbericht Nr. F 456 (unveröffentlicht)

Selbsthinterschneidanker LIEBIG superplus

- Montage ohne Sonderwerkzeug
- Nur ein Bohrerdurchmesser für 4 Lastklassen von 1,5 bis 6 kN

Wir senden Ihnen gern
die Informations-Unterlagen SU03

Heinrich Liebig Stahldübelwerke GmbH - Postfach 1309
34312 Plungstadt - Tel. (06157) 20 27 - Fax (06157) 20 20



LIEBIG
DIE PROFIDÜBEL

Translation of the relevant parts of document D3.

H · E File: 117 988 / acu

Page 80, Point 2.2

2.2 Iron (II) Sulfate

Iron (II) sulfate accrues on a large scale during the production of titanium dioxide. Milled titanium iron ore in the form of ilmenite (FeTiO_3) is thereby digested with sulphuric acid. Iron (II) sulfate is formed during this process, which is obtained from the solution as so-called green salt and is dried until the residual moisture content is approximately 4 M-%. The free-flowing salt, which has an iron (II) sulfate content of about 60 M-% to about 57 M-%, still contains approximately 5.5 mol to 6.5 mol of water of crystallisation [11]; it consists of a mixture of $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, referred to in the following for the sake of simplicity as heptahydrate.

In a further drying operation, the heptahydrate can be converted under the action of heat and steam into a powdery iron (II) sulfate with 1 mol of water of crystallisation, which is also referred to as monohydrate and contains about 80 M-% of iron (II) sulfate. This second form of supply was developed *inter alia* to increase the storage life. Since iron (II) sulfate is a strong reducing agent, there is always the danger, in particular in the presence of water, of premature oxidation; this is supposed to be prevented by reduction of the water content. The x-ray spectra in Ill. 1 document these drying processes.

Page 85, Summary

Summary

- Chromium – present in cement as a trace element – can lead to health problems (skin allergies, cement eczema) and to environmental problems (groundwater pollution) if the content of soluble chromium (VI) is more than 2 ppm.
- The content of soluble chromium (VI) in commercially available cements can be up to 35 ppm; this results in a need for chromate-reducing active agents.

- Of the known active agents, primarily iron (II) sulfate is used as an additive for cement, mortar and concrete.
- Iron (II) sulfate is commercially available as heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) and monohydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Both modifications can be stored sufficiently without cement – verified for up to 39 months; in mixtures with cement, only the heptahydrate has a suitable storage life (verified for up to six months), whereas the monohydrate must be processed immediately after mixing with cement.

- Iron (II) sulfate does not affect the corrosion protection of steel by the concrete.
- The hardening behaviour and water demand of cement can be affected by iron (II) sulfate; this possibly needs to be taken into consideration when producing cement, mortar and concrete that is low in chromate. Chromate reduction does not occur until water is added.
- There are national technical approvals by the German Institute for Structural Engineering in Berlin for iron (II) sulfate-based concrete additives as chromate reducing agents (abbreviated as CR).
- The health or environmental problems possibly occurring as a result of chromium (VI) can be prevented in a targeted manner by adding iron (II) sulfate-based additives to cement, mortar and concrete.

These additives can be added as cement additives in cement plants, as mortar additives to dry mortar or wet mortar (also with a long time delay) in mortar plants or as concrete additives with national technical approval in ready-mixed concrete plants.

Chromium VI



search

[Related Links](#)

THE NEW CHROMIUM (VI) DIRECTIVE FOR CEMENT

Introduction

- The Chromium (VI) Directive (2003/53/EC) applying to cement and cement-containing preparations was published by the European Commission in July 2003 and will apply to cement placed on the single market from 17th January 2005.
- This legislation is designed to minimise the occurrence of chromate-related allergic dermatitis arising from the use of cement by limiting the level of soluble chromium (VI), when water is added, to a maximum of 2 ppm (0.0002%) by mass of cement. In the UK, implementation will be via amendment of the COSHH and CHIP Regulations under the responsibility of the Health & Safety Executive (HSE).

Rugby's approach to meeting the requirements of the legislation

- To comply with the law, in respect of cement placed on the UK market from 17th Jan 2005, Rugby intends to control the soluble chromium (VI) levels of all its bulk and packed cement products by the addition of reducing agents. The only product not anticipated to require such treatment, is white cement, which has a naturally low chromium (VI) level.

Reducing agents to be used

For at least the first 12 months of the Directive's implementation, Rugby will be incorporating (during the milling process) a reducing agent in liquid form, based on stannous sulfate, to the cements manufactured at its UK works: Barrington, Rugby, South Ferriby and Rochester. Imported cements will, where necessary, be treated with ferrous sulfate (principally as heptahydrate) by powder blending at the import terminals. Ferrous sulfate addition is likely to be up to 0.5% by mass of cement; stannous sulfate addition significantly lower at less than 0.05%.

Shelf life of cement

- Reducing agents added to cement have a limited period during which they remain effective. After this period ('shelf life') has expired they can no longer be relied upon to keep the soluble chromium (VI) level below 2 ppm when the cement comes into contact with water.
- Rugby's declared storage period (shelf life) for cement treated with a reducing agent will be two months (61 days) from the date of packing for bags or the date of despatch for bulk. The shelf life will apply only to cement that has been stored in accordance with our stated recommendations (see below).

News & Events

With over 500 CEMEX locations across the UK we provide a truly national supply network, ensuring our range of quality products is available to our customers locally.



UK Brands

 [Register](#)

- Rugby's responsibility for controlling the soluble chromium (VI) content of the cement ends at the expiry of the declared storage period, or after incorporation in other dry cement-containing preparations.

Recommended storage conditions

Packed cement must be stored in unopened bags clear of the ground in cool dry conditions and protected from excessive draught.

Bulk cement must be stored in silos that are waterproof, clean and protected from contamination, dry (internal condensation minimised) with stock rotated in chronological order of the despatch dates marked on delivery documents.

Labelling of cement

- In addition to the normal health and safety warnings, delivery documents for cement will contain the following information:
 - the date of despatch;
 - the declared storage period (shelf life) from the date of despatch or packing;
 - the recommended storage conditions relevant to the declared storage period;
 - the consequences of using the cement after the declared storage period or when improperly stored.

Cement performance

- Trials to date have indicated that there are no significant changes to the compressive strength of concrete produced with treated cements, using either ferrous or stannous sulfate as reducing agent. With ferrous sulfate, a slight reduction in concrete workability may, however, be observed and it is possible that when used in combination with additions, particularly ggbs, an increase in setting time may also be experienced. Extension of setting time has not been noted with stannous sulfate.
- It is anticipated that samples of treated cement will be available on request, if required, by autumn 2004.

Health and safety

- Reducing agents do not make cement safe to handle without PPE. Cement, when wet, can cause two types of dermatitis, allergic dermatitis and irritant dermatitis. Reducing agents only protect against allergic dermatitis.
- Rugby wishes to emphasise, therefore, that the same PPE will still be required for handling wet cement after the introduction of reducing agents. Irrespective of the introduction of reducing agents, correct PPE would ensure users do not suffer allergic dermatitis, irritant dermatitis or burns.

Where can I find out more?

- For further information, contact Rugby's Product Services or Business Sustainability Departments on: 01788 542111
- e-mail: enquiries@mcrugby.co.uk

Related Downloads

BCA Information Sheets

-  [Safety Information Sheet - Cements, Chromium, Ferrous Sulfate and other reducing agents](#)

 [The New Chromium \(VI\) Directive for Cement: Timetable for Implementation](#)

 [The New Chromium \(VI\) Directive for Cement: Information For Ready Mixed Concrete Producers and Concrete Product Manufacturers](#)

 [The New Chromium \(VI\) Directive for Cement: Information For Retailers](#)

 [The New Chromium \(VI\) Directive for Cement: Information For Formulators](#)

[About Us](#) | [Products](#) | [Technical](#) | [Health and Safety](#) | [Chromium VI](#) | [How To](#) | [Glossary](#)

[Privacy Policy](#) | Copyright © 2005 CEMEX UK. All rights reserved

US Application No. 10/596,333
Declaration of Dr. Gerhard Auer

I, Gerhard Auer, hereby declare that:

1. I have a Ph.D. in chemistry from the University of Dortmund (Germany). I have conducted research in the area of inorganic chemistry with a focus on titanium dioxide and iron sulfate for approximately 20 years. I am currently R&D Manager at Tronox Pigments GmbH. My résumé is attached.
2. I read the application text of US Application No. 10/596,333 including the presently pending claims, the office action of July 7, 2009 and the prior art cited by the Examiner, namely DE 10014468 to Kehrmann and US 4,784,691 to Rasmussen.
3. The present application relates to a hydraulic binder comprising cement as main constituent, a mixture of a chromate reducer and a carrier material, and a mineral acid regulator added to the chromate reducer. The chromate reducer contains two iron II sulfate components, namely filter salt obtained during titanium dioxide production, and copperas.

Copperas is iron sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Filter salt is a mixture of metal sulfates that essentially consists of iron (II) sulfate monohydrate as well as other metal sulfates and significant amounts of free sulfuric acids.

4. The use of a copperas as chromate reducer in cement was known prior to the filing date of the present application. For example, Kehrmann teaches a particular way of using a copperas accordingly, namely in combination with limestone.
5. Rasmussen discloses cement compositions containing ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). In the general description, the nature of the hydrate is not specified. However, in the examples, exclusively the heptahydrate is used. Based on the teaching of Rasmussen, I would not have considered using iron sulfate monohydrate, let alone filter sulfate in a chromate reducer. The two main reasons which would have prevented me from doing so are:

Firstly, it should be noted that filter salt is obtained by concentrating waste acid from titanium dioxide manufactured according to the sulfate method. Filter salt itself had previously been considered to be a waste product that needed to be disposed.

Secondly, while the use of iron sulfate monohydrate, which is obtained by drying the heptahydrate, as reducing agent had been known, its use was not recommended in mixture with cement. For example, in the publication "Eisen (II) sulfat als Zusatz zur

Chromatreduzierung", page 85, left-hand column, the following statement can be found:

Both modifications [monohydrate; heptahydrates] show a satisfactory storage stability without cement – tested up to 39 months; in mixture with cement only the heptahydrate shows its sufficient storage stability (tested up to 6 months), whereas the monohydrate is to be processed immediately after mixing with cement.

Consequently, based on the teachings of Rasmussen, it would not have come to my mind to use iron sulfate monohydrate, let alone filter salt.

6. While the iron sulfate monohydrate obtained by drying the heptahydrate was known to be poorly storage stable in admixture with cement, it was surprisingly found that filter salt shows significant storage stability. Enclosed is a technical report (TB/ZCh-044/2005) which was established by the independent research institute of the Association of the German cement industry (Verein der deutschen Zementindustrie). Table 7 on page 8 of said report shows the storage stability of three different samples: "Probe 1" (sample 1) is a chromate reducer based on filter salt; "Probe 2" (sample 2) is based on a mixture of filter acid and copperas (30/70); and "Probe 3" (sample 3) is based on a mixture filter salt/copperas (50/50). All samples show good storage stability.

However, as shown on Table 4 on page 7 (where these chromate reducing agents are tested according to TRGS613), only samples 2 and 3, i.e. the mixtures of copperas and filter salt, show a high activity at low dosage of 1% or less.

Hence, mixtures of copperas and filter salt turned out to be very useful chromate reducing agents.

7. I declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true.

Date: 2009-12-15

Auer

Dr. Gerhard Auer

Encl.:

TB/ZCh-044/2005

TRONOX

Dr. Gerhard Auer Research & Development and Patent Manager

Dr. Gerhard Auer is the research and development and patent manager for Tronox Pigments GmbH. He was born in 1959 in Konstanz, Germany. He received a Doctor of Science degree in Chemistry from the University of Dortmund.

Auer began his career in the chemical industry in 1989 as lab manager in the pigments and ceramics research and development (R&D) department at Bayer AG. He held positions of increasing responsibility within R&D at Bayer.



In 1998, following Kerr-McGee's acquisition of the Bayer titanium dioxide (TiO_2) plant, Auer took on additional responsibilities, including oversight of the intellectual property department and QC laboratories, and set up/optimization of the QM-System.

Currently, Auer is responsible for managing all R&D activities in cooperation with customers and research institutes and is serving as liaison between customer service and manufacturing departments. He also is working to identify novel applications for by-products in connection with intellectual property (IP) protection. In addition, he is responsible for managing IP and patent issues and serves as chairman of the European Patent Committee.

Auer has nearly 20 years of experience in TiO_2 business. He lectures on TiO_2 applications and is author of the TiO_2 chapters for the third edition of "Industrial Inorganic Pigments" (Wiley-VCH, 2005) and the most recent edition of "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". Recently, Auer has been appointed to give lectures in IP management at the University of Applied Sciences in Krefeld.

Auer and his wife Astrid live in Krefeld, Germany. They have two children.